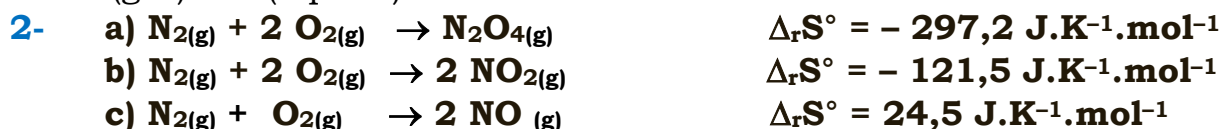


Filière SMP/SMC – S2
Thermochimie Série 3
Corrigé

Exercice 1

1- $S^\circ_1 = 152,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = S^\circ(\text{Br}_2, \text{l})$ et $S^\circ_2 = 245,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = S^\circ(\text{Br}_2, \text{g})$
car $S^\circ(\text{gaz}) > S^\circ(\text{liquide})$



$$\Delta_r v_g(a) = -2; \quad \Delta_r v_g(b) = -1; \quad \Delta_r v_g(c) = 0$$

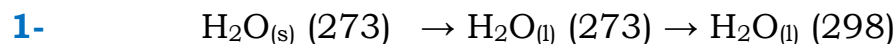
$\Delta_r S^\circ_a < 0$ diminution du désordre car $\Delta_r v_g(a) < 0$

$\Delta_r S^\circ_b < 0$ diminution du désordre car $\Delta_r v_g(b) < 0$

$\Delta_r v_c = 0$: $\Delta_r S^\circ_c$ faible : faible variation du désordre.

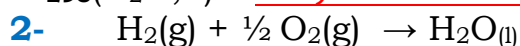
$|\Delta_r v_g(a)| > |\Delta_r v_g(b)| \rightarrow |\Delta_r S^\circ_a| > |\Delta_r S^\circ_b|$: la réaction a) est accompagnée d'une plus forte diminution du désordre que la réaction b).

Exercice 2



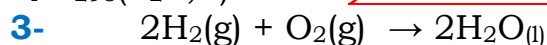
$$S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = S^\circ_{273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{s})}{T_{\text{fus}}} + \int_{273}^{298} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}{T} dT$$

$$S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \underline{\underline{71,498 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}}.$$



$$\Delta_f S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta_f S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \underline{\underline{-161,602 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}}.$$



a- $\Delta_r S^\circ_{298} = 2\Delta_f S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \underline{\underline{-323,204 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}}.$

b- $\Delta_r S^\circ_{298} = 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{O}_2, \text{g})$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \underline{\underline{-323,204 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}}.$$

4- $\Delta S^\circ_{\text{syst.}} = \xi \cdot \Delta_r S^\circ_{298}$; $\xi = 0,125 \text{ mol}$; $\Delta S^\circ_{\text{syst.}} = \underline{\underline{-40,4 \text{ J.K}^{-1}}}$

Exercice 3

1 et 2-

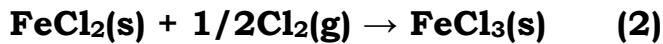


$$\Delta_r H^\circ(1) = 2\Delta_f H^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ(1) = \underline{\underline{-197,8 \text{ kJ.mol}^{-1}}} < 0 \text{ réaction exothermique}$$

$$\Delta_r S^\circ(1) = 2S^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) - 2S^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = \underline{\underline{-188 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}} < 0$$

$\Delta_r S^\circ(1) < 0$ on a **diminution du désordre car** $\Delta_r v_g < 0$.



$$\Delta_r H^\circ(2) = \Delta_f H^\circ(\text{FeCl}_3, \text{s}) - \Delta_f H^\circ(\text{FeCl}_2, \text{s})$$

$$\Delta_r H^\circ(2) = \underline{-57,2 \text{ kJ.mol}^{-1}} < 0 \text{ réaction exothermique}$$

$$\Delta_r S^\circ(2) = S^\circ(\text{FeCl}_3, \text{s}) - S^\circ(\text{FeCl}_2, \text{s}) - 1/2 S^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}) = \underline{-89,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r S^\circ(2) < 0 \text{ on a diminution du désordre car } \Delta_r v(\text{g}) < 0.$$



$$\Delta_r H^\circ(3) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ(3) = \underline{206,1 \text{ kJ.mol}^{-1}} > 0 \text{ réaction endothermique}$$

$$\Delta_r S^\circ(3) = S^\circ(\text{CO}, \text{g}) - 3S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - 3S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = \underline{214,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r S^\circ(3) > 0 \text{ on a augmentation du désordre car } \Delta_r v(\text{g}) > 0.$$

2 - Condition de spontanéité : $\Delta_r S^\circ > \Delta_r H^\circ / T$ ou $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ < 0$

$$\Delta_r G^\circ(1) = \underline{-141,776 \text{ kJ.mol}^{-1}} < 0 \text{ réaction spontanée à } T=298\text{K et } P=1\text{bar}$$

$$\Delta_r G^\circ(2) = \underline{-30,618 \text{ kJ.mol}^{-1}} < 0 \text{ réaction spontanée à } T=298\text{K et } P=1\text{bar}$$

$$\Delta_r G^\circ(3) = \underline{142,268 \text{ kJ.mol}^{-1}} > 0 \text{ réaction non spontanée à } T=298\text{K et } P=1\text{bar}$$

3- La réaction (3) est **spontanée si** $\Delta_r G^\circ_T(3) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ < 0$

$$\Delta_r G^\circ_T(3) = \underline{206,1} - T \cdot \underline{214,2 \cdot 10^{-3}} < 0$$

$$\Rightarrow T > (206,1 / 214,2 \cdot 10^{-3}) = \underline{962,2\text{K}}.$$

Exercice IV $\Delta_r G^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) = + 51,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$1- \Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_f G^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) + 3/2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f G^\circ(\text{NH}_3, \text{g})$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -286,85 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} < 0 : \text{la réaction est spontanée à } T = 298 \text{ K}$$

2-D'après de transformation on a :

$$\Delta_r S^\circ_{673} = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^{673} \frac{C_p(\text{NO}_2, \text{g}) - 7/4 C_p(\text{O}_2, \text{g}) - C_p(\text{NH}_3, \text{g})}{T} dT + \frac{3}{2} \int_{298}^{373} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}{T} dT +$$

$$\frac{3}{2} \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}{T_{\text{vap}}} + \frac{3}{2} \int_{373}^{673} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{T} dT = -27,65 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_{673} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{673} [C_p(\text{NO}_2, \text{g}) - 7/4 C_p(\text{O}_2, \text{g}) - C_p(\text{NH}_3, \text{g})] dT + \frac{3}{2} \int_{298}^{373} C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dT +$$

$$\frac{3}{2} \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \frac{3}{2} \int_{373}^{673} C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT = -281,87 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^\circ_{673} = \Delta_r H^\circ_{673} - T\Delta_r S^\circ_{673} = -263,26 \text{ kJ/mol}$$

